

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 829 763

(21) N° d'enregistrement national : 01 12040

(51) Int Cl⁷ : C 07 C 255/04

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 18.09.01.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.03.03 Bulletin 03/12.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIA-
TES Société par actions simplifiée — FR.

(72) Inventeur(s) : BASSET JEAN MARIE, CHAUVIN
YVES et GALLAND JEAN CHRISTOPHE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

(54) PROCÉDE DE FABRICATION DE COMPOSÉS NITRILES.

(57) La présente invention concerne la fabrication de composés nitriles à partir de composés organiques insaturés par réaction avec le cyanure d'hydrogène.

Elle se rapporte plus particulièrement à la fabrication de composés nitriles utiles pour la synthèse de l'adiponitrile, intermédiaire chimique important pour la fabrication de grands composés chimiques tels que l'hexaméthylène diamine et l' ϵ -caprolactame. L'invention propose un procédé de fabrication de composés organiques comprenant au moins une fonction nitrile par mise en oeuvre d'une réaction d'hydrocyanation entre le cyanure d'hydrogène et un composé organique comprenant au moins une insaturation éthylénique. Cette réaction est mise en oeuvre en présence d'un système catalytique comprenant un élément métallique choisi dans le groupe comprenant le nickel, le platine, le palladium et un ligand organophosphoré le milieu réactionnel comprenant, en outre un liquide ionique au moins à l'état liquide à la température de mise en oeuvre de la réaction d'hydrocyanation.

FR 2 829 763 - A1



PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSES NITRILES

La présente invention concerne la fabrication de composés nitriles à partir de composés organiques insaturés par réaction avec le cyanure d'hydrogène.

5 Elle se rapporte plus particulièrement à la fabrication de composés nitriles utiles pour la synthèse de l'adiponitrile, intermédiaire chimique important pour la fabrication de grands composés chimiques tels que l'hexaméthylène diamine et l' ϵ -caprolactame. Ces deux derniers composés sont utilisés, notamment, dans la fabrication de polymères tels que les polyamides et plus particulièrement les polyamides 6 et 6-6, ou d'autres
10 polymères tels que les polyuréthanes.

Plusieurs procédés de fabrication de composés nitriles ont été proposés. Parmi ceux-ci, l'hydrocyanation directe d'une oléfine ou polyoléfine telle que, par exemple, le 1,3-butadiène par réaction avec le cyanure d'hydrogène est un procédé développé industriellement et qui fait l'objet de nombreux brevets ou publications.

15 Ce procédé consiste, sommairement, dans une première étape à réaliser l'addition d'une molécule de HCN sur une insaturation éthylénique pour obtenir un composé nitrile insaturé. En fait, cette étape conduit à la production de nombreux isomères de nitriles insaturés. L'addition d'une nouvelle molécule de HCN conduit, dans une étape suivante à un polynitrile, par exemple, à un dinitrile tel que l'adiponitrile quand l'oléfine de départ est
20 le 1,3-butadiène.

Pour éviter et limiter la production de sous-produits ne présentant pas de propriétés d'usage importantes, le procédé comprend après la première étape d'hydrocyanation, une étape appelée « étape d'isomérisation » consistant à transformer la majeure partie des isomères nitriles ramifiés en isomères nitriles linéaires tels que, dans le cas de
25 l'hydrocyanation du butadiène, en 3- et 4-pentènenitriles.

Ces réactions sont généralement réalisées en phase liquide en présence d'un catalyseur à base d'un métal, le plus souvent, le nickel présent sous forme d'un complexe avec un ligand organique. Cette réaction peut être réalisée dans un milieu homogène, le catalyseur étant soluble dans le milieu d'hydrocyanation, notamment dans
30 l'oléfine ou les nitriles ou dans un tiers solvant. Elle peut être également réalisée avec un milieu présentant plusieurs phases liquides, le catalyseur étant soluble dans une des phases, plus précisément dans la phase formée par un tiers solvant polaire généralement l'eau, phase distincte de celle formée par l'oléfine et les nitriles, au moins à température ambiante. Ce dernier mode de réalisation permet d'extraire et récupérer le catalyseur
35 plus aisément et donc d'obtenir des composés nitriles contenant moins d'impuretés apportées par le catalyseur.

Ces systèmes catalytiques ont été décrits dans de nombreux brevets et plusieurs classes de ligands ont été étudiées. Généralement, les ligands sont des composés organophosphorés comme les phosphites, phosphinites, phosphonites ou phosphines. Ils peuvent être monodentates ou polydentates. Dans le cas des procédés en milieu

5 biphasique, ces ligands organophosphorés comprennent avantageusement un ou plusieurs groupements ionisables tels que les groupements sulfonates, phosphates, carboxylates, ammonium, par exemple pour les rendre solubles dans la phase polaire.

Comme exemple de description de ces procédés, on peut citer le brevet US 3 496 217 qui décrit la synthèse de l'adiponitrile par réaction du cyanure d'hydrogène sur du butadiène en présence d'un catalyseur à base de nickel complexé avec un ligand

10 tel que le phosphite de triaryle. Cette réaction est réalisée avec une catalyse en milieu monophasique.

Quant au brevet français n°2 338 253, il décrit également un procédé de synthèse de l'adiponitrile par hydrocyanation du butadiène. La réaction est réalisée en milieu

15 liquide biphasique, le catalyseur étant contenu dans une phase aqueuse. Ce procédé permet de récupérer l'adiponitrile dans la phase organique exempt de catalyseur et donc de métal. Le catalyseur décrit est également un catalyseur à base d'un métal tel que le nickel associé à un ligand du type phosphine. Toutefois, ce ligand comprend des radicaux sulfonates permettant de rendre soluble ou dispersable le catalyseur dans l'eau.

20 Par ailleurs, il est également connu d'associer le catalyseur à base de nickel avec des promoteurs comme les acides de Lewis, comme par exemple, le chlorure de zinc, le triphénylborane pour l'hydrocyanation d'un composé nitrile insaturé.

Des recherches constantes sont entreprises pour améliorer les performances de la synthèse des nitriles par hydrocyanation, soit par mise au point de nouveaux systèmes

25 catalytiques, soit par modification des conditions de réaction et compositions du milieu d'hydrocyanation.

Parmi les derniers brevets publiés, le brevet US 6 169 198 décrit l'utilisation de nouveaux ligands de type métallocène-phosphore. De même, le brevet US 5 773 637 décrit l'utilisation, comme acide de Lewis, des composés perfluoroalkylsulfonates.

30 Un des buts de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de fabrication de nitriles par hydrocyanation d'une oléfine par réaction avec le cyanure d'hydrogène permettant d'obtenir des rendements et sélectivités en nitriles linéaires élevés ainsi qu'une stabilité du système catalytique améliorée.

A cet effet, l'invention propose un procédé de fabrication de composés organiques

35 comprenant au moins une fonction nitrile par mise en œuvre d'une réaction d'hydrocyanation entre le cyanure d'hydrogène et un composé organique comprenant au moins une insaturation éthylénique. Ce dernier composé sera appelé pour plus de

simplicité dans la présente invention, une oléfine ou polyoléfine quand il comprend plusieurs insaturations éthyléniques. Toutefois, cette appellation "oléfine" ne doit pas être interprétée comme une limitation des composés organiques convenables pour l'invention aux hydrocarbures, mais elle concerne également des composés organiques comprenant

5 au moins une insaturation éthylénique, et pouvant comprendre d'autres atomes que le carbone et l'hydrogène ou des mélanges d'hydrocarbures comme le mélange obtenu par distillation du pétrole appelé dans le domaine des hydrocarbures la coupe C4. Cette coupe est avantageusement traitée pour éliminer ou transformer les impuretés telles que les composés comprenant une insaturation acétylénique, par exemple par hydrogénation

10 comme décrit dans le brevet US n°6 197 992. On considérera comme une "oléfine" au sens de la présente invention, un composé comprenant une insaturation et une fonction nitrile comme par exemple les composés nitriles insaturés obtenus par la réaction de HCN sur une polyoléfine.

Selon une caractéristique de l'invention, la réaction est mise en œuvre en présence

15 d'un système catalytique comprenant un élément métallique choisi dans le groupe comprenant le nickel, le platine, le palladium et un ligand organophosphoré, le milieu réactionnel comprenant, en outre un liquide ionique au moins à l'état liquide à la température de mise en œuvre de la réaction d'hydrocyanation.

Dans un premier mode de réalisation, le liquide ionique et le composé à

20 hydrocyaner sont totalement miscibles, au moins à la température de la réaction. La réaction d'hydrocyanation est réalisée en milieu homogène ou monophasique.

Dans un second mode de réalisation, le liquide ionique et le composé à hydrocyaner ne sont pas ou seulement partiellement miscibles à la température de la réaction. La réaction est réalisée en milieu non homogène ou biphasique. Dans ce mode

25 de réalisation, le système catalytique est avantageusement soluble dans le liquide ionique.

Dans ces deux modes de réalisation, il est possible d'ajouter un solvant peu polaire. Ce solvant peu polaire pourra être ajouté dès le début de la réaction, mais également pourra être utilisé qu'après la fin de la réaction pour ainsi favoriser la séparation des

30 produits hydrocyanés et du liquide ionique notamment pour permettre l'extraction du système catalytique. En effet, le solvant peu polaire a pour fonction de rendre insoluble le liquide ionique dans la phase constituée par ledit solvant, l'oléfine non transformée et les composés nitriles formés.

Quelque soit le mode de réalisation, il est préférable que le système catalytique soit

35 au moins partiellement miscible dans le liquide ionique. Avantageusement, cette miscibilité peut être obtenue par la présence d'au moins un groupement ionisable dans la molécule du ligand organophosphoré. Comme groupements ionisables, on peut citer les

groupements de type anionique tels que sulfonate, sulfinate, phosphonate, phosphinate, carboxylate, sulfinate, ou de type cationique tels que guanidinium, ammonium, pyridinium, imidazolium, phosphonium, sulfonium, par exemple. Le nombre et la nature de ces groupements ioniques sont choisis de préférence pour obtenir une solubilité du
5 ligand dans le liquide ionique. Il peut être avantageux que la nature du groupement ionisable soit identique à celle de l'anion ou du cation associé au liquide ionique.

Les systèmes catalytiques convenables pour l'invention sont ceux qui comprennent de préférence l'élément nickel à l'état d'oxydation zéro ou un complexe avec des ligands organophosphorés pouvant comprendre plusieurs groupements ionisables décrits ci-
10 dessus ou plus généralement les composés contenant du phosphore capable de donner un composé de coordination avec les métaux de transition et plus particulièrement les métaux catalytiques cités précédemment, notamment avec le nickel. Ces composés peuvent être mono, bi ou polydentate et présenter un caractère hydrophobe ou hydrophile. Ces composés ont été décrits dans de nombreux brevets relatifs à
15 l'hydrocyanation du butadiène et appartiennent à plusieurs classes dont notamment les organophosphites, organophosphonites, organophosphinites, organophosphines.

De tels systèmes catalytiques et leurs procédés de préparation sont décrits, par exemple, dans les brevets français 2 338 253, 2 710 909, 2 711 987, 2 739 378, 2 778 915.

20 A titre d'exemple de composés organiques phosphorés convenables pour l'invention, on peut citer les alkylphosphines, arylphosphines, alkylarylphosphines, alkylphosphites, arylphosphites, alkylarylphosphites, alkylphosphinites, arylphosphinites, alkylarylphosphinites, alkylphosphonites, arylphosphonites, alkylarylphosphonites dont la moitié organique comprend jusqu'à 36 atomes de carbone et qui, de préférence, sont
25 substitués par un ou plusieurs groupements ioniques décrits précédemment.

Comme exemple de composés, on peut citer la tributylphosphine, la diméthyl-n-octylphosphine, la tricyclohexylphosphine, la triphénylphosphine, la tolylphosphine, la tris(p-méthoxyphényl) phosphine, la diphényléthylphosphine, la diméthylphénylphosphine, le 1,4-bis-diphénylphosphinobutane, le triéthylphosphite, le
30 diphénylphosphite lesdits composés comprenant, de préférence, au moins un groupement ionique décrit précédemment.

A titre d'exemples de tels composés, on peut citer, le triphénylphosphinomonométasulfonate de sodium (TPPMS,Na), le 2-(5-sodiocarboxyfuryl)diphénylphosphine, le (3-sodiosulfinatophényl)diphénylphosphine.

35 Comme cela est décrit dans les brevets cités ci-dessus, le catalyseur peut être préparé avant son introduction dans le milieu, soit in-situ.

Pour cela, on utilise de préférence des composés des métaux formant l'élément catalytique, comme le nickel qui sont ajoutés dans un milieu dans lequel le ligand organophosphoré est également soluble. Un tel milieu peut-être le liquide ionique. Le système catalytique ainsi formé est ajouté dans le milieu d'hydrocyanation.

5 Parmi les composés précités, les composés préférés sont ceux du nickel, on peut citer à titre d'exemples non limitatifs :

- les composés dans lesquels le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium $K_4 [Ni(CN)_4]$, le bis (acrylonitrile) nickel zéro, le bis (cyclooctadiène-1,5)₂ nickel et les dérivés contenant des ligands du groupe Va comme le
10 tétrakis (triphényl-phosphine) nickel zéro;

- les composés du nickel au degré d'oxydation supérieur à zéro comme les carboxylates (notamment l'acétate), carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure, formiate, hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl- et alkyl-sulfonates, allyle, acétylacétate.
15 Il n'est pas nécessaire que le composé du nickel soit lui même soluble dans le milieu de préparation tel que le liquide ionique. En effet, il suffit que le complexe soit soluble, c'est à dire que la solubilisation du nickel intervienne pendant l'addition du ligand dans le liquide ionique.

Quand le composé du nickel utilisé correspond à un état d'oxydation du nickel
20 supérieur à 0, on ajoute au milieu réactionnel un réducteur du nickel réagissant préférentiellement avec celui-ci dans les conditions de la réaction. Ce réducteur peut être organique ou minéral ou l'hydrogène. On peut citer comme exemples non limitatifs la poudre de Zn, le magnésium, le BH_4K , le BH_4Na et les borohydrures de préférence solubles dans l'eau.

25 Ce réducteur est ajouté en quantité telle que le nombre d'équivalents d'oxydo-réduction est compris entre 1 et 10. Des valeurs inférieures à 1 et supérieures à 10 ne sont toutefois pas exclues.

Lorsque le composé du nickel utilisé correspond à l'état d'oxydation 0 du nickel, on peut également ajouter un réducteur du type de ceux précités, mais cet ajout n'est pas
30 impératif.

Lorsqu'on utilise un composé du fer, les mêmes réducteurs conviennent.

Dans le cas du palladium, les réducteurs peuvent être, en outre, des éléments du milieu réactionnel (phosphine, solvant, oléfine).

Selon l'invention, le milieu réactionnel comprend un liquide ionique. Ce liquide
35 ionique est un composé ionique dont le cation est de type onium possédant au moins un hétéroatome tel que N, P, S portant la charge positive en conjugaison avec un cycle aromatique à 5 ou 6 éléments et un anion.

De tels composés sont par exemple décrits dans l'article de Yves Chauvin et Hélène Olivier – Bourbigou intitulé "Non aqueous ionic liquids as reaction solvents" publiés dans Chemtech 12, 1995, p 66, l'article de T. Welton publié dans Chem. Rev. 1999, p 2071 ou des brevets comme le brevet Ep 971 854.

5 Selon une caractéristique préférée de l'invention, le liquide ionique comprend au moins un cation choisi dans le groupe comprenant les structures tétraalkylammonium, N-alkylimidazolium, N-alkylpyridinium, N-alkylpicolinium, N-alkyltriazolium, N-alkylfluoropyrazolium, N-pyrrolidinium, alkylsulfonium, tétraalkylphosphonium, alkyloxonium.

10 Comme exemples de cations préférés de l'invention, on peut citer les alkyylimidazoliums tels que le 1,3-diméthylimidazolium, le 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium, le 1-butyl-3-méthylimidazolium ou le 1,2,3-triméthylimidazolium.

Comme anions préférés de l'invention on peut citer un anion choisi parmi les halogénures, le nitrate, le phosphate, l'hydrosulfate, les perfluoroalkylsulfonates, les bis
15 (perfluoroalkylsulfonyl)amidures, le bis (fluorosulfonyl)amidure, le bis(fluorophosphoryl)amidure, les tris (perfluoroalkylsulfonyl) méthylures, les tétrahalogénures de bore, d'aluminium, de gallium, de fer, les hexahalogénures de phosphore, d'arsenic et d'antimoine, les trihalogénures de zinc et d'étain, les dihalogénures de cuivre.

20 Les anions préférés de l'invention sont Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AlCl_4^- , ZnCl_3^- , SnCl_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

Le liquide ionique pour être convenable avec le procédé de l'invention doit être au moins à l'état liquide à la température de mise en œuvre de la réaction d'hydrocyanation. Toutefois, les liquides ioniques se trouvant à l'état liquide à une température inférieure à
25 100°C sont préférés car ils permettent une meilleure séparation et extraction du catalyseur du milieu réactionnel dans le cas d'un système biphasique.

En outre, selon le mode de réalisation de l'invention (système mono ou biphasique), le liquide ionique qui devient miscible ou au moins partiellement miscible dans le milieu réactionnel uniquement à la température de la mise en œuvre de la réaction
30 d'hydrocyanation, ou au voisinage de celle-ci, est tout à fait compatible pour la réalisation de l'invention.

Dans le mode de réalisation en milieu biphasique, l'immiscibilité du liquide ionique, au moins à basse température est obtenue de préférence, par addition d'un solvant peu polaire dans le milieu réactionnel. Ce solvant dissout les oléfines à hydrocyanner ainsi que
35 les nitriles produits et rend insoluble le liquide ionique dans les oléfines et nitriles produits. Comme solvant peu polaire, on peut citer les hydrocarbures saturés tels que

l'hexane, l'heptane, l'octane, le toluène, les éthers comme le diéthyléther, la diisopropyléther, le méthylisobutyléther.

Les conditions de réalisation de la réaction de l'hydrocyanation sont décrites ci-dessous, à titre d'exemple.

5 Ainsi, la quantité utilisée de composé du nickel ou d'un autre métal de transition est choisie pour obtenir une concentration en mole de métal de transition par mole de composés organiques à hydrocyanner ou isomériser comprise entre 10^{-4} et 1, et de préférence entre 0,005 et 0,5 mole de nickel ou de l'autre métal de transition mis en œuvre.

10 La quantité de ligand utilisée pour former le catalyseur est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal de transition soit compris entre 0,5 et 50 et de préférence entre 2 et 10.

La réaction d'hydrocyanation est généralement réalisée à une température comprise entre 10°C et 200°C et de préférence entre 30°C et 120°C.

15 Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre de manière continue ou discontinue.

Le cyanure d'hydrogène mis en œuvre peut être préparé à partir des cyanures métalliques, notamment le cyanure de sodium, ou des cyanhydrines, comme la cyanhydrine de l'acétone ou par tout autre procédé de synthèse connu.

20 Le cyanure d'hydrogène est introduit dans le réacteur sous forme gazeuse ou sous forme liquide. Il peut également être préalablement dissous dans un solvant organique.

Dans le cadre d'une mise en œuvre discontinue, on peut en pratique charger dans un réacteur, préalablement purgé à l'aide d'un gaz inerte (tel qu'azote, argon), soit une solution contenant la totalité ou une partie des divers constituants, le composé de métal
25 de transition, les éventuels réducteurs et solvants, soit séparément lesdits constituants. Généralement le réacteur est alors porté à la température choisie, puis le composé à hydrocyanner est introduit. Le cyanure d'hydrogène est alors lui-même introduit, de préférence de manière continue et régulière.

Quand la réaction est terminée, le mélange réactionnel est soutiré après
30 refroidissement et les produits de la réaction sont isolés, par exemple, par séparation de la phase contenant le système catalytique et de la phase formée par le solvant peu ou apolaire, les produits hydrocyanés et ceux n'ayant pas été transformés dans le cas d'un système biphasique. Les produits de cette dernière phase peuvent être séparés par distillation, par exemple. Dans le cas d'un système monophasique d'autres moyens de
35 séparation peuvent être mis en œuvre comme, par exemple, la distillation, l'extraction liquide/liquide.

Dans le cas où le produit à hydrocyanner est un composé insaturé comprenant une fonction nitrile, il est avantageux d'utiliser avec le système catalytique un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.

Cette réaction consiste notamment à transformer les nitriles aliphatiques à
5 insaturation éthylénique, notamment les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile et leurs mélanges obtenus par hydrocyonation du butadiène en dinitriles plus précisément en adiponitrile.

Ces pentènenitriles peuvent contenir des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le
10 pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène, provenant de la réaction antérieure d'hydrocyonation du butadiène et/ou de l'isomérisation du méthyl-2-butène-3-nitrile en pentènenitriles.

L'acide de Lewis utilisé comme cocatalyseur permet notamment, dans le cas de l'hydrocyonation des nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, d'améliorer la
15 linéarité des dinitriles obtenus, c'est-à-dire le pourcentage de dinitriles linéaires par rapport à la totalité des dinitriles formés, et/ou d'augmenter l'activité et la durée de vie du catalyseur.

Par acide de Lewis, on entend dans le présent texte, selon la définition usuelle, des composés accepteurs de doublets électroniques.

20 On peut mettre en œuvre notamment les acides de Lewis cités dans l'ouvrage édité par G.A. OLAH "Friedel-Crafts and related Reactions", tome I, pages 191 à 197 (1963).

Les acides de Lewis qui peuvent être mis en œuvre comme cocatalyseurs dans le présent procédé sont choisis parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la classification périodique des éléments. Ces
25 composés sont le plus souvent des sels, notamment des halogénures, comme chlorures ou bromures, sulfates, sulfonates, halogenosulfonates, perhalogénoalkylsulfonates, notamment fluoroalkylsulfonates ou perfluoroalkylsulfonates, carboxylates et phosphates, les bis(perfluoroalkylsulfonyl)amidures, les tris(perfluoroalkylsulfonyl)méthylures.

A titre d'exemples non limitatifs de tels acides de Lewis, on peut citer le chlorure de
30 zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, le trifluorométhylsulfonate d'indium, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium,
35 le dysprosium, l'hafnium, l'erbium, le thallium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium.

On peut également utiliser comme acide de Lewis des composés organométalliques comme le triphénylborane, le diisopropylate de titane.

On peut bien entendu mettre en œuvre des mélanges de plusieurs acides de Lewis.

Parmi les acides de Lewis, on préfère tout particulièrement le chlorure de zinc, le bromure de zinc, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le triphénylborane et les
5 mélanges chlorure de zinc/chlorure stanneux.

On choisira de préférence un acide de Lewis possédant un anion identique ou de même nature que l'anion du liquide ionique comme par exemple le chlorure de zinc, quand le liquide ionique comprend comme anion ZnCl_3^- , le chlorure d'aluminium quand
10 l'anion du liquide ionique est l'anion AlCl_4^- , le tris(bistrifluorométhylsulfonylamidure) de lanthane quand le milieu ionique est constitué de l'anion bistrifluorométhylsulfonylamidure, le tri(trifluorométhylsulfonate) de néodyme quand l'anion du milieu ionique est l'anion trifluorométhylsulfonate. On peut aussi mettre en œuvre un liquide ionique constitué d'un mélange d'anions polynucléaires tels l'anion
15 Zn_2Cl_5^- et de ZnCl_3^- , ou Al_2Cl_7^- et de AlCl_4^- .

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'acide de Lewis sera apporté par l'anion du liquide ionique. Ce liquide ionique apporte lui-même l'effet de cocatalyse dans le milieu.

Le cocatalyseur acide de Lewis mis en œuvre représente généralement de 0,01 à
20 50 mole par mole de composé de métal de transition, plus particulièrement de composé du nickel, et de préférence de 1 à 10 mole par mole.

Il est également possible dans les conditions du procédé d'hydrocyanation de la présente invention, et plus particulièrement en présence d'un liquide ionique, de réaliser, en absence de cyanure d'hydrogène, l'isomérisation du méthyl-2-butène-3-nitrile en
25 pentènenitriles, et plus généralement des nitriles insaturés ramifiés en nitriles insaturés linéaires.

Le méthyl-2-butène-3-nitrile soumis à l'isomérisation selon l'invention peut être mis en œuvre seul ou en mélange avec d'autres composés.

Ainsi on peut engager du méthyl-2-butène-3-nitrile en mélange avec du méthyl-2-
30 butène-2-nitrile, du pentène-4-nitrile, du pentène-3-nitrile, du pentène-2-nitrile, du butadiène, de l'adiponitrile, du méthyl-2-glutaronitrile, de l'éthyl-2-succinonitrile ou du valéronitrile.

Il est particulièrement intéressant de traiter le mélange réactionnel provenant de l'hydrocyanation du butadiène par HCN selon les conditions de l'invention, c'est à dire en
35 présence d'un liquide ionique.

Dans le cadre de cette variante préférée, le système catalytique étant déjà présent pour la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il suffit d'arrêter toute introduction de cyanure d'hydrogène, pour laisser se produire la réaction d'isomérisation.

On peut, le cas échéant, dans cette variante faire un léger balayage du réacteur à l'aide d'un gaz inerte comme l'azote ou l'argon par exemple, afin de chasser l'acide cyanhydrique qui pourrait être encore présent.

La réaction d'isomérisation est généralement réalisée à une température de 10°C à 200°C et de préférence de 60°C à 120°C.

Dans le cas préféré d'une isomérisation suivant immédiatement la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il sera avantageux d'opérer à la température à laquelle l'hydrocyanation a été conduite.

Comme pour le procédé d'hydrocyanation de composés à insaturation éthylénique, le système catalytique utilisé pour l'isomérisation peut être préparé avant son introduction dans la zone de réaction. Il est également possible de préparer le système catalytique "in situ" par simple mélange de ces divers constituants. La quantité de composé du métal de transition et plus particulièrement du nickel utilisée, ainsi que la quantité de ligand sont les mêmes que pour la réaction d'hydrocyanation.

Toutefois, la préparation de composés dinitriles par hydrocyanation d'une oléfine comme le butadiène peut être réalisée en utilisant un système réactionnel conforme à l'invention pour les étapes de formation des nitriles insaturés et l'étape d'isomérisation ci-dessus, la réaction d'hydrocyanation des nitriles insaturés en dinitriles pouvant être mis en œuvre avec un système réactionnel conforme à l'invention ou tout autre système catalytique déjà connu pour cette réaction.

De même, la réaction d'hydrocyanation de l'oléfine en nitriles insaturés et l'isomérisation de ceux-ci peuvent être réalisées avec un système réactionnel différent de celui de l'invention, l'étape d'hydrocyanation des nitriles insaturés en dinitriles étant mis en œuvre avec un système réactionnel conforme à l'invention.

Les exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif, illustreront l'invention et ses avantages.

PREPARATION DE LIQUIDES IONIQUES

Synthèse du bis-trifluorométhylsulfonylamidure de 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium (BMMI⁺TF₂N⁻)

40,50 g (0,215 mol) de chlorure de 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium sont dissous dans 300 ml d'eau distillée. 61,62 g (0,215 mol) de bis-trifluorométhylsulfonylamidure de lithium sont ajoutés et le mélange est agité sous argon pendant 72 heures à température

ambiante. Un système biphasique se forme. Après extraction avec 250 ml de dichlorométhane, la phase organique est lavée avec 800 ml d'eau puis concentrée. Le composé se présente sous la forme d'un liquide légèrement rosé qui est purifié par chromatographie sur une colonne d'alumine neutre (éluant : dichlorométhane). Il est alors concentré, repris dans l'acétonitrile en présence de charbon actif et filtré. Après séchage plusieurs heures à 60°C, le composé est obtenu sous la forme d'un liquide incolore (83,78 g, 90%). La structure de ce produit : $C_{11}H_{17}N_3S_2O_4F_6$ est confirmée par analyse spectrale RMN.

10 Synthèse du bis-trifluorométhylsulfonylamidure de 1-butyl-3-méthylimidazolium
 (BMI⁺TF₂N⁻)

41,92 g (0,240 mol) de chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium sont dissous dans 300 ml d'eau distillée. 69,46 g (0,242 mol) de bis-trifluorométhylsulfonylamidure de lithium sont ajoutés et le mélange est agité sous argon pendant 90 heures à température ambiante. Un système biphasique se forme. Après extraction avec 250 ml de dichlorométhane, la phase organique est lavée avec 800 ml d'eau puis concentrée. Le composé se présente sous la forme d'un liquide légèrement rosé qui est purifié par chromatographie sur une colonne d'alumine neutre (éluant : dichlorométhane). Il est alors concentré, repris dans l'acétonitrile en présence de charbon actif et filtré. Après séchage plusieurs heures à 60°C, le composé est obtenu sous la forme d'un liquide incolore (81,47 g). Sa structure $C_{10}H_{15}N_3S_2O_4F_6$ a été confirmée par analyse RMN.

25 Synthèse de l'hexafluorophosphate de 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium
 (BMMI⁺PF₆⁻)

33,37 g (0,200 mol) d'hexafluorophosphate de sodium et 37,50 g (0,199 mol) de chlorure de 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium sont dissous dans 150 ml d'acétone. Après une agitation vigoureuse de 72 heures à température ambiante sous argon, la solution est filtrée sur célite puis concentrée. Après chromatographie sur une colonne d'alumine (éluant : dichlorométhane), le sel est repris dans l'acétonitrile en présence de charbon actif et filtré. La concentration de la solution donne 50,41 g (0,170 mol, 85%) d'un solide blanc. La structure de ce produit $C_9H_{17}N_2PF_6$ est confirmée par analyse spectrale RMN.

35 Dans les exemples ci-dessous les abréviations utilisées ont les significations suivantes :

cod : 1,5-cyclooctadiène.

- eq : équivalent.
- 2M3BN : 2-méthyl-3-butènenitrile.
- 2M2BN : 2-méthyl-2-butènenitrile.
- 3PN : 3-pentènenitrile.
- 5 4PN : 4-pentènenitrile.
- 3+4PN : 3PN + 4PN.
- DN : ADN + MGN + ESN
- MGN : méthylglutaronitrile
- ESN : éthylsuccinonitrile
- 10 TT (Y) : taux de transformation du produit à hydrocyaner Y correspondant au rapport du nombre de moles transformées de Y sur le nombre de moles initiales de Y.
- RR (X) : rendement réel du composé X correspondant au rapport du nombre de moles formées de X sur le nombre de moles maximales de X.
- RT (X) : sélectivité du composé X correspondant au rapport de RR (X) sur TT (Y).
- 15 L : Linéarité : RT_{AdN} / RT_{DN}
- CPG : chromatographie phase gazeuse.
- TPPMS,Na : Triphénylphosphate de sodium
- $P(Ph)_2PhSO_2Na$ (3-sodiosulfinatophényl)diphénylphosphine
- $P(Ph)_2FuCO_2Na$ 2-(5-sodiocarboxyfuryl)diphénylphosphine
- 20 BPh_3 Triphényl de bore
- $In(CF_3SO_3)_3$
- $ZnPh_2$
- $Zn(CF_3SO_3)_2$
- 25 ISOMERISATION DE 2-METHYL-3-BUTENENITRILE (2M3BN) EN PENTENENITRILES LINEAIRES
- Les essais ont été réalisés selon le mode opératoire suivant et dans un réacteur parallèle « Radleys » qui permet l'agitation et le reflux simultanés de 12 tubes de verre dit tubes de Schlenk.
- Dans un tube en verre sont introduits successivement et sous argon :
- 30 -10 mg (0,036 mmol, 1 équivalent) de $Ni(COD)_2$
- 66 mg (0,18 mmol, 5 équivalents) de TPPMS,Na
- 1,5 g de liquide ionique
- 400 mg (4,93 mmol, 137 équivalents) de 2M3BN.
- La solution est agitée 10 minutes à température ambiante, puis 1,2 ml d'heptane sont
- 35 ajoutés pour obtenir un milieu réactionnel biphasique.

Le tube est fermé, puis agité et chauffé à 100°C pendant 3 heures avec refroidissement en tête. En fin de réaction, les tubes sont refroidis dans l'azote liquide. Une quantité connue de butylbenzène (environ 40mg, pour servir d'étalon interne en chromatographie) est ajoutée au milieu réactionnel biphasique qui est dilué et
5 homogénéisé par l'ajout de 10 ml de THF. La solution obtenue est filtrée sur une courte colonne de silice et injectée en chromatographie en phase gazeuse (CPG).

10

Dans les essais réalisés selon le mode opératoire ci-dessus, les produits de départ comprennent du 2M3BN et d'autres produits. La formulation molaire de ces produits est donnée dans le tableau I ci-dessous (les principaux composants sont indiqués).

Composant	abréviation	% molaire
2-méthyl-3-butènenitrile	2M3BN	79
2-méthyl-2-butènenitrile	2M2BN	12,70
2-pentènenitrile	2PN	6,30
4-pentènenitrile	4PN	0
3-pentènenitrile	3PN	1,30

Tableau I

Les résultats obtenus avec différents sels sont rassemblés dans le tableau II ci-dessous. A titre de comparaison un essai a été réalisé avec un catalyseur à base de
15 Nickel et d'un ligand la triphénylphosphine en milieu monophasique

Tableau II

Ex	Sel	TT (%) 2M3BN	RT (%) 3PN + 4PN	RT (%) 2M2BN	RT (%) 2PN	Bilan massique (%)
A	(1)	42	57	-3,1	5,8	86
1	[BMI][TF ₂ N]	95	90	2,9	-0,4	96
2	[BMMI][PF ₆]	93	90	0,2	2,3	94
3	[BMMI][TF ₂ N]	96	94	0,8	1,6	98

(1) essai comparatif sans liquide ionique avec comme ligand de la triphénylphosphine.

20

Des essais ont été réalisés sans utiliser de solvant apolaire tel que l'heptane pour obtenir un système monophasique. Le mode opératoire utilisé est identique à celui décrit ci-dessus à l'exception de l'absence de solvant apolaire. Les résultats obtenus sont listés dans le tableau III ci-dessous :

5

Tableau III

Ex	Liquide ionique	Durée	TT 2M3BN	RT 3PN + 4PN	RT 2M2BN	RT 2PN	Bilan massique
4	[BMMI][TF ₂ N]	3 h	95	88	-0,1	0,2	92
5	[BMMI][PF ₆]	3 h	94	90	1,3	1,1	95
6	[BMI][TF ₂ N]	3 h	94	90	1,1	0,8	97

Hydrocyanation du 3PN en ADN

10

Dans un tube en verre sont introduits successivement et sous argon :

-40 mg (0,145 mmol, 1 équivalent) de Ni(COD)₂

-264 mg (0,72 mmol, 5 équivalents) de TPPMS,Na

-1,5 ml de liquide ionique ou 2,1 g si le sel est solide à température ambiante

-400 mg (4,93 mmol, 34 équivalents) de 3PN

15

-1 équivalent d'acide de Lewis

Le tube est fermé avec un bouchon muni d'un septum. Le mélange réactionnel est agité et chauffé à 70°C pendant 3 heures, période pendant laquelle est ajoutée lentement la cyanhydrine de l'acétone (débit 0,12 ml/h, 0,36 ml, 3,95 mmol, 27 équivalents).

20

En fin de réaction, 15 ml d'acétone sont ajoutés au tube refroidi à température ambiante. La solution est agitée 10 minutes, puis versée dans un flacon contenant une quantité connue de butylbenzène (environ 250mg, pour servir d'étalon interne en chromatographie). La solution est filtrée et injectée en CPG.

25

Une première série d'exemples a été réalisée en utilisant différents acides de Lewis. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau IV ci-dessous :

Ex	7	8	9	10	11	12
Ligand	TPPMS,Na					
Liquide ionique	BMMI,TF ₂ N					
Acide de Lewis	ZnCl ₂	BPh ₃	In(CF ₃ SO ₃) ₃	CoCl ₂	ZnPh ₂	Zn(CF ₃ SO ₃) ₂
TT (en %)	25.9	11.0	5.1	8.9	3.6	26.8
L (en %)	57.3	45.5	78.5	57.9	50.6	50.9
RR (DN) (en %)	16.0	6.1	0.9	3.9	1.8	13.1
RR (NV) (en %)	2.1	3.6	0.9	1.2	1.5	1.7
Bilan massique (en %)	92.1	98.6	96.7	96.2	99.7	87.9

Tableau IV

Un seconde série d'exemples a été réalisée en utilisant des liquides ioniques et ligands différents. . Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau V ci-dessous :

Ex	13	14	15	16	17
Ligands	TPPMS,Na	P(Ph) ₂ PhSO ₂ Na	P(Ph) ₂ FuCO ₂ Na	TPPMS,Na	P(Ph) ₂ FuCO ₂ Na
Liquide ionique	BMMI,TF ₂ N			BMI,TF ₂ N	BMMI,PF ₆
Acide de Lewis	ZnCl ₂				
TT 3PN(en %)	25.9	5.7	12.1	32.5	4.5
L (en %)	57.3	36.6	19.8	60.0	16.9
RR (DN) (en %)	16.0	2.0	7.5	23.3	2.5
RR (NV) (en %)	2.1	1.1	1.3	2.8	1.1
Bilan massique (en %)	92.1	97.4	96.7	93.5	99.1

Tableau V

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de composés organiques comprenant au moins une fonction nitrile par réaction entre le cyanure d'hydrogène et un composé organique
5 comprenant au moins une insaturation éthylénique en présence d'un catalyseur comprenant un élément choisi dans le groupe du nickel, platine, palladium et un ligand organophosphoré, caractérisé en ce que la réaction est réalisée en présence d'un liquide ionique comprenant au moins un cation et au moins un anion et étant liquide au moins à la température de mise en œuvre de la réaction.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un solvant peu polaire est ajouté dans le milieu réactionnel pour former un système biphasique
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le ligand
15 organophosphoré comprend au moins une fonction ionisable ou un groupe ionique.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 3, caractérisé en ce que le liquide ionique comprend au moins un cation choisi dans le groupe comprenant les structures tétraalkylammonium, N-alkylimidazolium, N-alkylpyridinium, N-alkylpicolinium, N-
20 alkyltriazolium, N-alkylfluoropyrazolium, N-pyrrolidinium, alkylsulfonium, tétraalkylphosphonium, alkyloxonium.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le liquide ionique comprend au moins un anion choisi dans le groupe comprenant halogénures, le
25 nitrate, le phosphate, l'hydrosulfate, les perfluoroalkylsulfonates, les bis (perfluoroalkylsulfonyl)amidures, le bis (fluorosulfonyl)amidure, le bis(fluorophosphoryl)amidure, les tris (perfluoroalkylsulfonyl) méthylures, les tétrahalogénures de bore, d'aluminium, de gallium, de fer, les hexahalogénures de phosphore, d'arsenic et d'antimoine, les trihalogénures de zinc et d'étain, les
30 dihalogénures de cuivre.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'anion est choisi dans le groupe comprenant Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AlCl_4^- , ZnCl_3^- , SnCl_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.
- 35 7. Procédé selon l'une des revendications 3-4 à 6, caractérisé en ce que le cation est choisi dans le groupe comprenant le 1,3-diméthylimidazolium, le 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium, le 1-butyl-3-méthylimidazolium ou le 1,2,3-triméthylimidazolium.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le ligand est choisi dans le groupe comprenant les organophosphites, organophosphonites, organophosphinites, organophosphines mono ou polydentates.
- 5
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le ligand organophosphoré comprend au moins un groupement ionique.
- 10
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le groupement ionique présent dans les ligands organophosphorés est choisi dans le groupe comprenant les groupements de type anionique appartenant au groupe comprenant les anions sulfonate, phosphonate, phosphinite, carboxylate, sulfinate, ou de type cationique appartenant au groupe comprenant les cations guanidinium, ammonium, pyridinium, imidazolium, phosphonium, sulfonium.
- 15
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le ligand organophosphoré est choisi dans le groupe comprenant la tributylphosphine, la diméthyl-n-octylphosphine, la tricyclohexylphosphine, la triphénylphosphine, la tolylphosphine, la tris(p-méthoxyphényl) phosphine, la diplényléthylphosphine, la diméthylphénylphosphine, la 1,4- bis-diphénylphosphinobutane, le triéthylphosphite, le diphénylphosphite.
- 20
12. Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que le ligand organophosphoré est choisi dans le groupe comprenant le triphénylphosphinomonométasulfonate de sodium), le 2-(5-sodiocarboxyfuryl)diphénylphosphine, le (3-sodiosulfinatophényl)diphénylphosphine.
- 25
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes 2 à 12, caractérisé en ce que le solvant peu polaire est choisi dans la famille comprenant les hydrocarbures saturés choisis dans le groupe comprenant l'hexane, l'heptane, l'octane, le toluène, et/ou les éthers choisis dans le groupe comprenant le diéthyléther, le diisopropyléther, le méthylisobutyléther.
- 30
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élément métallique du catalyseur est le nickel à l'état d'oxydation 0 ou 1.
- 35

15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé organique comprenant au moins une insaturation éthylénique est une oléfine, une dioléfine comprenant de 3 à 12 atomes de carbone.
- 5 16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé organique comprenant au moins une insaturation éthylénique est le 1,3-butadiène.
- 10 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le composé organique à hydrocyaner comprend au moins une insaturation éthylénique et une fonction nitrile.
- 15 18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le composé comprenant une fonction nitrile est choisi dans le groupe comprenant le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile.
19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 1417, caractérisé en ce qu'il consiste à isomériser des composés nitriles insaturés ramifiés en composés nitriles linéaires.
- 20 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'étape d'isomérisation est réalisée en absence de cyanure d'hydrogène.
- 25 21. Procédé selon l'une des revendications 17 ou 18, caractérisé en ce que la réaction est réalisée en présence d'un acide de Lewis.
22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'acide de lewis est choisi dans le groupe comprenant les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments.
- 30 23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que les dits composés sont choisis dans le groupe comprenant les halogénures, sulfates, sulfonates, les carboxylates, les phosphates, les halogenosulfonates, les perhalogénoalkylsulfonates choisis dans le groupe comprenant les fluoroalkylsulfonates perfluoroalkylsulfonates, les bis(perfluoroalkylsulfonyl)amidures, les tris(perfluoroalkylsulfonyl)méthylures.
- 35 24. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le liquide ionique comprend un anion formant l'acide de Lewis.

25. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction est réalisée à une température comprise entre 10°C et 200°C.



2829763

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 612520
FR 0112040

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 00 32572 A (MURPHY VINCE ; HAGEMeyer ALFRED (US); POOJARY DAMODARA M (US); SYMY) 8 juin 2000 (2000-06-08) * page 24, ligne 12; revendications *	1-25	C07C255/04
A,D	FR 2 338 253 A (RHONE POULENC IND) 12 août 1977 (1977-08-12) * revendications *	1-25	
A,D	FR 2 739 378 A (RHONE POULENC FIBRES) 4 avril 1997 (1997-04-04) * revendications *	1-25	
A	FR 2 787 446 A (RHONE POULENC FIBRES) 23 juin 2000 (2000-06-23) * revendications *	1-25	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 mai 2002		Sánchez García, J.M.	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P4C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0112040 FA 612520

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 16-05-2002

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0032572	A	08-06-2000	AU	2165000 A	19-06-2000
			WO	0032572 A2	08-06-2000
FR 2338253	A	12-08-1977	FR	2338253 A1	12-08-1977
			BE	850301 A1	12-07-1977
			BR	7700171 A	06-09-1977
			CA	1082736 A1	29-07-1980
			DE	2700904 A1	14-07-1977
			ES	454971 A1	01-12-1978
			GB	1542824 A	28-03-1979
			IT	1083151 B	21-05-1985
			JP	1170710 C	17-10-1983
			JP	52116418 A	29-09-1977
			JP	57061270 B	23-12-1982
			NL	7700262 A ,B,	15-07-1977
			SU	677650 A3	30-07-1979
			US	4087452 A	02-05-1978
FR 2739378	A	04-04-1997	FR	2739378 A1	04-04-1997
			BR	9610819 A	21-12-1999
			CA	2231027 A1	10-04-1997
			CN	1198151 A	04-11-1998
			DE	69613384 D1	19-07-2001
			DE	69613384 T2	03-01-2002
			EP	0854858 A1	29-07-1998
			WO	9712857 A1	10-04-1997
			JP	11501660 T	09-02-1999
			US	5856555 A	05-01-1999
FR 2787446	A	23-06-2000	FR	2787446 A1	23-06-2000
			BR	9916437 A	04-09-2001
			CN	1333745 T	30-01-2002
			CZ	20012249 A3	14-11-2001
			EP	1140801 A1	10-10-2001
			WO	0037431 A1	29-06-2000
			US	2002022736 A1	21-02-2002

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82